

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294420

(P2001-294420A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 1 B 33/32		C 0 1 B 33/32	4 D 0 0 6
B 0 1 D 61/14	5 0 0	B 0 1 D 61/14	5 0 0 4 G 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-110916(P2000-110916)

(22) 出願日 平成12年4月12日 (2000. 4. 12)

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 山縣 繁樹

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内

(72) 発明者 坂本 剛

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 珪酸アルカリ水溶液の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度シリカや高純度コロイダルシリカ、高純度シリカゲルの原料に用い得る珪酸アルカリ水溶液を、低コストで精製することのできる精製方法を提供すること。

【解決手段】 珪酸アルカリ水溶液の粘度を予め1~50mPa・sに調節し、これを分画分子量15000以下の限外膜を通過させて、シリカ当たりのCuの含有率が200ppb以下であり、かつ1nm以上の大きさの粒子が実質的に存在しない珪酸アルカリ水溶液にすることを特徴とする珪酸アルカリ水溶液の精製方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪酸アルカリ水溶液の粘度を予め1~50mPa・sに調節し、これを分画分子量15000以下の限外ろ過膜を通過させて、シリカ当たりのCuの含有率が200ppb以下であり、かつ1nm以上の大きさの粒子が実質的に存在しない珪酸アルカリ水溶液にすることを特徴とする珪酸アルカリ水溶液の精製方法。

【請求項2】 分画分子量3000~15000の限外ろ過膜を使用する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の方法により得られた、シリカ当たりのCuの含有率が200ppb以下であり、かつ1nm以上の大きさの粒子が実質的に存在しない珪酸アルカリ水溶液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高純度シリカや高純度コロイダルシリカ、高純度シリカゲルの原料に用い得る珪酸アルカリ水溶液を、低コストで精製することのできる精製方法に関するものである。本発明により精製された珪酸アルカリ水溶液は、特に、半導体シリコンウエハの研磨加工時に用いられる研磨剤の製造原料などとして好適に用いることができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来より珪酸アルカリ水溶液を原料として製造されるコロイダルシリカは、ブラウン管製造における蛍光体の接着バインダー、電池中の電解液のゲル化剤、揺動剤、飛散防止剤、半導体素子表面の金属配線および絶縁膜の研磨剤などとして、様々な用途に用いられてきた。また、高純度のコロイダルシリカは、半導体封止用樹脂のフィラー、シリコンウエハ研磨剤、化粧品用、食品加工用などの様々な用途に用いられてきた。しかしこれらのコロイダルシリカにおいて、原料の珪酸アルカリ水溶液はFe、Cr、Ni、Cuを含有しているので、それらの一部が金属性不純物として水酸化物のコロイド状微粒子となっている。したがって、金属性不純物やコロイド状不純物微粒子の混入を嫌う分野においては、これらを実質的に含まない高純度な珪酸アルカリ水溶液を必要としていた。特に半導体シリコンウエハの研磨加工に用いられる研磨剤に存在する金属、特にCuは研磨加工中にウエハ内部に深く拡散し、ウエハ品質を劣化させ、該ウエハによって形成された半導体デバイスの特性を著しく低下させるという事実が明らかとなった。

【0003】一般的な珪酸アルカリ水溶液は、珪酸アルカリガラスを高圧高温で水に溶かす方法や非晶質のシリカをアルカリ水溶液に溶解する方法で製造されているが、製造工程で溶液になったばかりのものは、濁っておりろ過工程を経て製品となる。ろ過工程としては、例えば特開平2-141416号公報や特開平9-110416号公報に記載されている。前者はガラス溶解時にA型ゼライトを添加する方法で、後者は珪酸カルシウムアルカリを添加す

る方法で、いずれも数ミクロンのオーダーでのろ過を行っている。これとは別に、高純度の珪酸アルカリ水溶液を製造する方法は既にいくつか提案されている。特公昭41-3369号公報には、アルカリ金属珪酸塩を純水で希釈した後、H型陽イオン交換樹脂に接触させて脱カチオンし、さらに酸を加えて強酸性とした後、再度H型陽イオン交換樹脂およびOH型陰イオン交換樹脂に接触させて脱カチオン脱アニオンし、アルカリを加えて加熱してシリカをコロイド化し、濃縮した後KOHを加えて珪酸カリ水溶液を得る方法が記載されている。また、四塩化珪素から製造されたヒュームドシリカや、酸洗いされたシリカゲルなどの高純度のシリカ源をアルカリに溶かして高純度珪酸アルカリ水溶液を得る方法は公知の方法となっている。また、通常の珪酸アルカリ水溶液を用いてコロイダルシリカやシリカゲルを製造する工程で不純物を除去する方法は数多く提案されている。特開平5-97422号公報には、高純度コロイダルシリカの製造方法として、珪酸アルカリ水溶液を純水で希釈した後、H型強酸性陽イオン交換樹脂に接触させて脱アルカリし活性珪酸の水溶液を得、さらに酸を加えて強酸性とした後H型強酸性陽イオン交換樹脂、OH型強塩基性陰イオン交換樹脂に接触させ高純度の活性珪酸とした後、粒子成長させて高純度コロイダルシリカを製造する方法が記載されている。特開平4-231319号公報には上記方法の酸と同時にシュウ酸を加える方法の記載がある。特開昭61-158810号公報には、珪酸アルカリ水溶液を純水で希釈した後、H型強酸性陽イオン交換樹脂に接触させて脱アルカリし（活性珪酸の作成）、さらに酸を加えて強酸性とした後、限外ろ過膜を用いて不純物を除去して得られたオリゴ珪酸溶液（高純度の活性珪酸）の一部に、アンモニアまたはアミンを加え加熱を行いヒールゾルを調製し、これに残りのオリゴ珪酸溶液を徐々に滴下し高純度シリカゾルを得る方法が記載されている。特開平4-2606号公報には上記同様に酸処理した珪酸アルカリ水溶液を、H型強酸性陽イオン交換樹脂、OH型強塩基性陰イオン交換樹脂に接触させ、これにアルカリ金属水酸化物水溶液を加え60~150℃に加熱することにより安定な水性ゾル生成させ、さらに限外ろ過膜を介して水を除き、次いでH型強酸性陽イオン交換樹脂、OH型強塩基性陰イオン交換樹脂と接触させ、最後にアンモニアを加えてシリカ以外の多価金属酸化物を実質的に含まない安定な水性シリカゾルを生成する方法が記載されている。

いずれの方法も酸性にした珪酸溶液をイオン交換樹脂に接触させて不純物イオンを除去する手段が基本になっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭41-3369号公報、特開平5-97422号公報、特開平4-231319号公報、特開昭61-158810号公報、特開平4-2606号に記載の方法では工程が煩雑に長いばかりでなく、希薄な珪

酸液を強酸性にするために大量の酸を使用しなくてはならず、その酸を後工程で除去しなくてはならず、そのアニオン交換法による除去では樹脂の再生にまた数倍のアルカリを必要とし、コスト的に問題がある。また、いったん活性ゾルを作成してから精製する方法では、活性ゾルは分画分子量20000程度の限外濾過膜を通過しないので（1~3nmくらいの大きさの微粒子になっている）、そこに含まれる酸不溶性の不純物微粒子を除去することは出来なくなってしまう。要するに、後工程でいかなる精製方法を行うにせよ、予め微粒子除去を行った珪酸アルカリ水溶液を原料に使用しなくては根本的な解決法は得られない。また、四塩化珪素から製造されたヒュームドシリカや珪酸エステルから得られたシリカ、酸洗いされたシリカゲルなどの高純度のシリカ源をアルカリに溶かして高純度珪酸アルカリ水溶液を得る公知方法は、シリカ原料のコストが高すぎて、そのような珪酸アルカリ水溶液は限られた用途にしか使用できない、また、特開平2-141416号公報や特開平9-110416号公報に記載の方法では、サブミクロンの微粒子は除去できず、汎用の珪酸アルカリ水溶液にしか使用できない。したがって本発明の目的は、高純度シリカや高純度コロイダルシリカ、高純度シリカゲルの原料に用い得る珪酸アルカリ水溶液を、低コストで精製することのできる精製方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、上記のような従来の課題を解決することを得た。すなわち本発明は、珪酸アルカリ水溶液の粘度を予め1~50mPa・sに調節し、これを分画分子量15000以下の限外濾過膜を通過させて、シリカ当たりのCuの含有率が200ppb以下であり、かつ1nm以上の大きさの粒子が実質的に存在しない珪酸アルカリ水溶液にすることを特徴とする珪酸アルカリ水溶液の精製方法を提供するものである。また本発明は、分画分子量3000~15000の限外濾過膜を使用する前記の方法を提供するものである。また本発明は、前記の方法により得られた、シリカ当たりのCuの含有率が200ppb以下であり、かつ1nm以上の大きさの粒子が実質的に存在しない珪酸アルカリ水溶液を提供するものである。

【0006】従来、珪酸ソーダ、珪酸カリに代表される珪酸アルカリ水溶液はその製造工程で最終製品になる前に濾過が行われるが、この濾過は1ミクロン程度の粒子を除去し目視で透明となる程度の精製であって、サブミクロンの粒子が除去されていない。珪酸アルカリ水溶液製品を長時間静置すると凝が発生したり、濁りが生じる現象はよく知られているが、本発明者らの検討によれば、この現象はサブミクロンの粒子が沈降したり、サブミクロンの粒子を核としてシリカが析出して起こる現象であることが分かった。本発明者らはこのサブミクロンの粒子を去ることにより、不純物特に重金属の少ない

珪酸アルカリ水溶液を得ることができ、この珪酸アルカリ水溶液を用いれば、2次製品の品質を改良することができる。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに説明する。まず、使用する限外濾過膜について説明する。限外濾過膜が適用される分離は対象粒子が1nmから数ミクロンであるが、溶解した高分子物質をも対象とするため、ナノメータ域では濾過精度を分画分子量で表現している。ミクロン付近の濾過はマイクロ濾過とも呼ばれ、この範囲の濾過では本発明の目的は達成できない。本発明では、分画分子量15000以下の限外濾過膜を使用する。この範囲の膜を使用すると1nm以上の粒子を分離することができる。更に好ましくは分画分子量3000~15000の限外濾過膜を使用するのがよい。3000未満の膜では濾過抵抗が大きすぎて処理時間が長くなり不経済であり、15000を超えると、精製度が低くなり目的を達成できない。限外濾過膜の材質はとくに制限されないが、例えばポリスルホン、ポリアクリルニトリル、焼結金属、セラミック、カーボンなどが挙げられるが、耐熱性や濾過速度などからポリスルホン製が好ましい。限外濾過膜の形状は、スパイラル型、チューブラー型、中空糸型などあり、どれでも使用できるが、中空糸型がコンパクトで使いやすい。

【0008】用いる珪酸アルカリ水溶液としては、通常水ガラス（水ガラス1号~4号等）と呼ばれる珪酸ナトリウム水溶液が好適に用いられる。このものは比較的安価であり、容易に手に入れることができる。また、Naイオンを嫌う半導体用途の2次製品を考慮すると珪酸カリウム水溶液は高純度化の対象にふさわしい。

【0009】前記とは別に、固体状のメタ珪酸アルカリを水に溶かして精製前の珪酸アルカリ水溶液を調製することもできる。メタ珪酸アルカリは晶析工程を経て製造されるため、不純物の少ないものがある。

【0010】このような珪酸アルカリ水溶液は、精製前に予め粘度を1~50mPa・s、好ましくは5~30mPa・sに調節しておくのがよい。粘度の調節方法としては、水希釈、加熱、表面張力低下剤の添加などがあり、それらを組み合わせて経済的に最適な条件にすればよい。

【0011】前記の本発明の方法により得られた珪酸アルカリ水溶液は、シリカ当たりのCuの含有率が200ppb以下であり、1nm以上の大きさの粒子が実質的に存在しない水溶液となる。

#### 【0012】

【実施例】以下、実施例および比較例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

（実施例1）JIS3号珪酸ソーダ（SiO<sub>2</sub>: 28.8重量%、Na<sub>2</sub>O: 9.7重量%、H<sub>2</sub>O: 61.5重量%）40kgに脱イオン水17.6kgを加えて均一に混合しSiO<sub>2</sub>: 20重量%の希釈珪酸ソーダを作成した。この希釈珪酸ソー

ダは、シリカ当たりのCuの含有率が280ppbであり、僅かに黒ずんでおり、25℃の粘度が9mPa・sであった。この希釈珪酸ソーダに対し、分画分子量10000の中空糸型限外濾過膜（旭化成(株)製マイクロザUFモジュールSLP-3053）を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を行い、精製濾液約30kgと不純物の濃縮された循環液約17kgに分離した。精製濾液はシリカ当たりのCuの含有率が150ppbであり、無色透明でありコロイド粒子の除去が確認された。一方循環液は黒ずんで僅かに不透明であった。また、1nm以上の大きさの粒子が実質的に存在しないことが確認された。

【0013】（比較例1）日本化学工業(株)製の珪酸カリウム水溶液（SiO<sub>2</sub>: 26.4重量%、K<sub>2</sub>O: 13.5重量%、H<sub>2</sub>O: 60.1重量%）4000gを20℃で分画分子量6000の中空糸型限外濾過膜（旭化成(株)製マイクロザUFモジュールSIP-1013）を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を試みた。20℃の珪酸カリウム水溶液の粘度は97mPa・sであり、10分間で1gの濾液しか回収できなかった。

【0014】（実施例2）日本化学工業(株)製の珪酸カリウム水溶液（SiO<sub>2</sub>: 26.4重量%、K<sub>2</sub>O: 13.5重量%、H<sub>2</sub>O: 60.1重量%）4000gを50℃で分画分子量6000の中空糸型限外濾過膜（旭化成(株)製マイクロザUFモジュールSIP-1013）を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を試みた。50℃の珪酸カリウム水溶液の粘度は15mPa・sであり、30分間で2000gの精製濾液を回収した。精製前の珪酸カリウム水溶液のシリカ当たりの

Cuの含有率は250ppbであり、僅かに赤く着色して濁っており、精製濾液のシリカ当たりのCuの含有率は190ppbであり、無色透明でありコロイド粒子の除去が確認された。また、1nm以上の大きさの粒子が実質的に存在しないことが確認された。

【0015】（実施例3）2640gの純水に600gの日本アエロジル(株)製のヒュームドシリカAEROSIL-130を加え、更に2760gの水酸化テトラメチルアンモニウム20%水溶液を加えて、攪拌下70℃で溶解した。溶解液は20℃の粘度は10mPa・sであり、僅かに白色半透明でありコロイド粒子の存在が確認された。これを分画分子量6000の中空糸型限外濾過膜（旭化成(株)製マイクロザUFモジュールSIP-1013）を用いてポンプ循環送液による加圧濾過を行った。20℃の珪酸アンモニウム水溶液の粘度は8mPa・sであり、60分間で4000gの精製濾液を回収した。精製前の珪酸アンモニウム水溶液のシリカ当たりのCuの含有率は250ppbであり、僅かに白色半透明であり、精製濾液のシリカ当たりのCuの含有率は190ppbであり、無色透明でありコロイド粒子の除去が確認された。また、1nm以上の大きさの粒子が実質的に存在しないことが確認された。

【0016】

【発明の効果】本発明によれば、高純度シリカや高純度コロイダルシリカ、高純度シリカゲルの原料に用い得る珪酸アルカリ水溶液を、低コストで精製することのできる精製方法が提供される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA06 HA01 HA21 HA61 KE111  
KE11R KE16Q KE16R KE30Q  
KE30R MA01 MB05 MC03  
MC05 MC62 PB20  
4G073 AA06 BA01 BD30 CB03 CB09  
FA30 FD18

© EPODOC / EPO

PN - JP2001294420 A 20011023  
 PD - 2001-10-23  
 PR - JP20000110916 20000412  
 OPD- 2000-04-12  
 TI - PURIFICATION METHOD OF ALKALI **SILICATE** SOLUTION  
 IN - SAKAMOTO TAKESHI; YAMAGATA SHIGEKI  
 PA - NIPPON CHEMICAL IND  
 IC - C01B33/32 ; B01D61/14

© WPI / DERWENT

TI - Purification of silicic **acid** alkaline solution used for production of lapping powder or **silica** gel, involves adjusting solution viscosity and passing through ultrafiltration membrane of preset molecular weight  
 PR - JP20000110916 20000412  
 PN - JP2001294420 A 20011023 DW200218 C01B33/32 004pp  
 PA - (NIPC ) NIPPON CHEM IND CO LTD  
 IC - B01D61/14 ;C01B33/32  
 AB - JP2001294420 NOVELTY - **silicic acid** alkaline solution is purified by adjusting the solution viscosity to 1-50 mPas and passing through an ultrafiltration membrane having a molecular weight of 15000 or less. The solution obtained contains 200 ppb or less of **iron** per **silica** with particles of magnitude not more than 1 nm or more.  
 - USE - For the purification of **silicic acid** alkaline solution used for production of high purity **silica**, **silica** gel, colloidal **silica** and lapping powder used during semiconductor silicon wafer polishing.  
 - ADVANTAGE - Purification of **silicic acid** alkaline solution is inexpensive and results in high purity **silicic acid** alkaline solution.  
 - (Dwg.0/0)  
 OPD- 2000-04-12  
 AN - 2002-134392 [18]

© PAJ / JPO

PN - JP2001294420 A 20011023  
 PD - 2001-10-23  
 AP - JP20000110916 20000412  
 IN - YAMAGATA SHIGEKI; SAKAMOTO TAKESHI  
 PA - NIPPON CHEM IND CO LTD  
 TI - PURIFICATION METHOD OF ALKALI **SILICATE** SOLUTION  
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a purification method by which an **aqueous** solution of an alkali **silicate** capable of being used as a raw material of high purity **silica**, high purity colloidal **silica** or high purity **silica** gel can be purified at a low cost.  
 - SOLUTION: The purification method of the **aqueous** solution of an alkali **silicate** comprises previously controlling the viscosity of the **aqueous** solution of the alkali **silicate** to be 1 to 50 mPa.s and then passing the solution through an ultrafiltration membrane whose fractional molecular weight is  $\leq 1,500$ . Thereby, the **aqueous** solution of the alkali **silicate**, which contains **Fe** in an amount of  $\leq 200$  ppb per **silica** and is substantially free from particles having particle sizes of  $\geq 1$  nm, can be obtained.  
 I - C01B33/32 ;B01D61/14